IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

	11.11	E CIVILED CITIES		ICIDEMI ICIE O	TICE .
In re tl	ne Application of:			Ĭ.	
Josef	PH ZYSS, ET AL.				• •
				t	•
For:		PHOTOGRAPHIC I			
	NON-LINEAR (STRUCTURE (A LINEAR AND / OI OPTICAL PROPERT COMPRISING AT LI FIVE MOLECULAR	Y IN A EAST A		
		,			
			* .		
Patent	able Commissioners s and Trademarks ngton, D.C. 20231		est for Priority		
		Kequ	est for 1 Hority		*
Sir:		** *	;		
	Applicant respectfo	ully requests a convention	on priority for the	above-captioned a	application, namely
French	application numbe	r FR 99 00627 filed 1/2	1/99.	a v	
	A certified	copy of the document is	s being submitted	herewith.	
				*	
		\$1. 1	Respectfully s	submitted,	
			BLAKELY, S	SOKOLOFF, TAY	YLOR & ZAFMAI
	·	1			

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor Los Angeles, California 90025 Telephone: (310) 207-3800

Dated:_

Eric S. Hyman Reg. No. 30,139



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 0 2 FEV. 2000

PRIORITY DOCUMENT

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

SIEGE

DB 267/250298

HATIONAL DE
LA PROPRIETE
INCUSTRIBLE

La lor n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux lichiers et aux libertés s'ap

REQUETE EN DELIVRANCE

INDUSTRIELLE	
	on d'un dépôt par télécopie
75800 Paris Cedex 08 Telephone : 01 53 04 53 04 Telecopie : 01 42 93 59 30 Cet imprime ès	
Réservé à l'INPI	st à remptir a l'encre noire en lettres capitales
DATE DE PEMISE DES PIECES	1 Nom et adresse du demandeur ou du mandataire
21, JAC 1997	A QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 00627	CABINET REGIMBEAU
DEPARTEMENT DE DEPOT	26. Avenue Kléber
DATE DE DÉPÔT. 2 1 JAN. 1999	75116 PARIS
<u> </u>	
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle	
X brevet d'invention demande divisionnaire	n°du pouvoir permanent références du correspondant téléphone
demande initiale transformation d'une demande	337393 317572 323 01 45 00 92 02
certificat d'utilité transformation d'une demande de brevet européen : brevet d'invention	certificat d'utilité n° date
Établissement du rapport de recherche différé wimmédiat	
Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonne de la redevance	oui non
Titre de l'invention (200 caractères maximum)	
Procédé de photo-inscription d'une distri	bution de propriétés optiques linéaires et/ou no
Ineaires dans un materiau polymere selor	n lequel on irradie ledit matériau pour modifie
l'orientation de ses molécules	
3 DEMANDEUR (S) nº SIREN	code APE-NAF
Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination	Forme juridique
FRANCE CELECOM	SOCIETE ANONYME
Nationalité (s) Francaise	
Adresse (s) complète (s)	Pays
E. place d'Alleray ISTLE PARIS	77
	suffisance de place, poursuivre sur papier fibre
	Si la réponse est non, fournir une désignation séparée
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES requise pour la 1ère fois	requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT : pays d'origine numéro.	D'UNE DEMANDE ANTERIEURE nature de la demande
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°	date n° date
	IRE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI
(nom et qualité du signataire)	
My,	
92-1234	
1- 1204	المجيمين والمستوان والمتعادي والمتعادية

北部一海北



DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

00627

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg 75800 Paris Cédex 08

Tél.: 01 53 04 53 04 - Télécopie: 01 42 93 59 30

TITRE DE L'INVENTION: Procédé de photo-inscription d'une distribution de propriétés optiques linéaires et/ou non linéaires dans un matériau polymère selon lequel on irradie ledit matériau pour modifier l'orientation de ses molécules

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

FRANCE TELECOM 6, place d'Alleray 75015 PARIS

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

ZYSS Joseph 56, avenue le Nôtre 92330 Sceaux, FR

BRASSELET Sophie 21, rue Beaunier 75014 Paris, FR

TOUSSAERE Eric 95, avenue de Paris 92320 Châtillon, FR

NOTA: A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

1999

CABINET REGIMBEAU

1



PROCEDE DE PHOTO-INSCRIPTION D'UNE DISTRIBUTION DE PROPRIETES OPTIQUES LINEAIRES ET/OU NON LINEAIRES DANS UN MATERIAU POLYMERE SELON LEQUEL ON IRRADIE LEDIT MATERIAU POUR MODIFIER L'ORIENTATION DE SES MOLECULES

5

15

La présente invention est relative à un procédé de photo-inscription d'une distribution spatiale de propriétés optiques sur un matériau polymère, par modification de l'orientation de ses molécules.

On sait qu'il est possible de contrôler localement, par photoinscription au moyen de faisceaux cohérents polarisés, la distribution orientationelle de molécules, par exemple dans une matrice amorphe de type polymère ou sol-gel, et de modifier ainsi la distribution de certaines de leurs propriétés optiques linéaires ou non linéaires.

Ces propriétés peuvent être l'indice de réfraction, l'absorption, les susceptibilités non linéaires, en particulier quadratique et cubique, la luminescence électro ou photo-induite, la photochimie, le caractère photoréfractif, etc ...

Une des principales difficultés rencontrées lorsque l'on souhaite réaliser des photo-inscriptions sur des milieux moléculaires dans la configuration usuelle copropagative, par exemple à l'intérieur de guides d'ondes, tient en ce que la contrainte de quasi accord de phase impose en général de travailler avec des longueurs d'onde résonnantes en écriture et en lecture qui sont les mêmes (ou d'avoir recours à des processus non linéaires d'ordre élevé).

25

Il en résulte une forte absorption en lecture qui limite la longueur d'interaction sur laquelle il est possible de travailler.

Un but de l'invention est de résoudre ce problème.

A cet effet, l'invention propose un procédé de photo-inscription d'une distribution de propriétés optiques dans un matériau moléculaire selon lequel on irradie en balayage ledit matériau avec une pluralité de faisceaux optiques cohérents, caractérisé en ce que la direction de ces faisceaux optiques est perpendiculaire ou oblique par rapport à la ou aux direction(s) de lecture selon lesquelles lesdites propriétés optiques sont photo-inscrites.

Avec un tel procédé, on dissocie les directions d'écriture et de lecture, ce qui permet par exemple de respecter la contrainte de quasi accord de phase sans être limité par la dimension du matériau selon la direction de lecture. On peut par exemple faire varier au cours d'un balayage les paramètres définissant les intensités et les états de polarisation et/ou déphasages des faisceaux d'écriture. De cette façon, on peut découpler les contraintes de résonance spectrale associées à l'écriture des contraintes de résonance spatiale et spectrale susceptibles autrement de limiter l'efficacité du dispositif en lecture.

10

Ceci permet de façon générale de réaliser, sans limitation quant à la dimension dans la direction de lecture et sans destruction des molécules qui portent les propriétés optiques, une photo-inscription permanente d'une distribution continue ou pixel par pixel de propriétés optiques, par exemple d'une distribution tensorielle de susceptibilités d'ordre n (χ^n), où n est un nombre entier donné.

15

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront encore de la description qui suit. Cette description est purement illustrative et non limitative. Elle doit être lue en regard de la figure unique annexée qui représente schématiquement un dispositif permettant la mise en œuvre d'un procédé conforme à l'invention.

20.

Le dispositif représenté sur la figure 1 permet de réaliser par illumination en géométrie transverse une photo-inscription sur un échantillon 1 (films, guides ou circuiterie plus complexe) qui est en un matériau dans lequel certaines molécules se réorientent dans certaines conditions d'irradiation. Un tel matériau est par exemple un matériau amorphe ou solgel comportant des molécules non centro-symétriques conjuguées à transfert de charge, tel qu'un colorant diazoïque substitué à ses deux extrémités par des substituants respectivement électro-donneur et électro-accepteur.

30

Cet échantillon 1 est disposé sur un support 2 monté sur un berceau mobile B à degrés de liberté en rotation et en translation. Les déplacements en rotation et en translation du support 2 sont ajustables pas à pas à

l'échelle du µm par l'intermédiaire de moyens de motorisation 3, 4 qui sont commandés par un calculateur 5 qui gère l'écriture sur l'échantillon 1.

Le calculateur 5 détermine les différents paramètres de photoinscription et commande un bloc optique 6 qui génère les faisceaux qui irradient l'échantillon 1.

Dans l'exemple illustré sur la figure, qui correspond au cas de la photo-inscription d'une distribution de χ^2 , ces faisceaux sont au nombre de trois.

Les faisceaux générés par le bloc 6 illuminent le substrat qui constitue l'échantillon 1 perpendiculairement ou obliquement par rapport au plan selon lequel ledit substrat s'étend.

Le calculateur 5 asservit les différents paramètres d'écriture au déplacement dudit substrat 1 de façon à modifier continûment, ou en mode pixellisé les propriétés optiques (symétrie, amplitude, positionnement, facteurs géométriques divers) linéaires ou non linéaires que l'on cherche à photo-inscrire.

Les différents paramètres d'écriture qui sont asservis de façon à obtenir une distribution de χ^n particulière sont :

- l'intensité des faisceaux
- 20 leurs états de polarisation
 - leurs phases

15.

- les configurations angulaire et de recouvrement des faisceaux (conditions de focalisation)
- les longueurs d'onde
- 25 la température, le chauffage du substrat pouvant être réalisé par l'intermédiaire d'un faisceau laser secondaire
 - un champ électrique appliqué au substrat.

Le bloc optique 6 comporte un oscillateur paramétrique 7 pompé optiquement par un laser 8 lui-même accordable (par exemple, un laser Ti : Sa). Entre ce laser 8 et l'oscillateur paramétrique 7 est interposé un doubleur de fréquence 9. Ainsi, on dispose en sortie du dispositif

paramétrique de trois longueurs d'onde variables, dont les fréquences ω_p , ω_i et ω_s vérifient $\omega_p = \omega_i + \omega_s$.

Le faisceau à la fréquence peut être utilisé pour contrôler la photoinscription.

A cet effet, le montage comporte également un bloc de contrôle 10, avec une source 11 et un détecteur 12, pour respectivement émettre et détecter un rayonnement sonde à une longueur d'onde ω_c de contrôle, afin de vérifier les propriétés photo-inscrites. On pourra utiliser à cette fin un des faisceaux d'écriture, par exemple ω_i .

Pour modifier l'intensité des faisceaux, le bloc optique 6 comporte pour chacun de ceux-ci un atténuateur variable commandé par le calculateur 5.

Le bloc optique 6 comporte également des moyens de défocalisation, de modification des conditions de génération paramétrique ou de doublement de fréquence à l'origine d'un ou plusieurs des faisceaux d'écriture.

Il comporte en outre des dispositifs classiques de polarisation permettant de générer des états de polarisation linéaires circulaires ou elliptiques.

20

30

Le bloc d'écriture permettra en particulier de préparer une configuration multipolaire à n photons de géométrie arbitraire, par mise en œuvre d'états de polarisation définis par les dispositifs de polarisation adéquats. Une telle configuration pourra être ajustée à la symétrie des molécules orientables constituant elles-mêmes des multipôles moléculaires matériels de façon à optimiser le rendement de photo-inscription et d'aboutir à des susceptibilités macroscopiques optimales.

Il comporte des moyens de déphasage tels que des lames d'indice d'épaisseur variable.

Comme on l'aura compris, le calculateur 5 gère la direction d'incidence des faisceaux par rapport à l'échantillon 1, leur point d'impact, ainsi que les différents paramètres du bloc optique 6 en fonction du profil χ^n recherché.

Bien entendu, d'autres variantes de dispositifs pour la mise en œuvre de l'invention sont envisageables.

Notamment un dispositif pour la mise en œuvre de l'invention peut présenter un support échantillon fixe, n'autorisant par exemple que des réglages manuels pour un positionnement initial grossier, le bloc 'écriture étant alors mobile.

En variante encore, il peut être prévu que le bloc d'écriture et le support d'échantillon sont tous deux fixes, l'irradiation intervenant à travers un ou plusieurs masques ou à travers des moyens optiques tels qu'une lentille cylindrique, ou encore étant défléchie par un dispositif acousto-optique ou autre.

A titre d'exemple, la technique qui vient d'être décrite peut être utilisée pour réaliser un composant modulateur par irradiation d'un guide optique constitué par une couche polymère déposée sur un substrat, afin d'y créer une zone non centro-symmétrique électro-optiquement active.

15

20.

25

Le guide optique peut être constitué par un copolymère de méthyle méthacrylate et de méthyle méthacrylate substitué par un colorant rouge dispersé (DR1) avec une concentration molaire de 30% de colorant (DR1-MMA) correspondant à un indice de réfraction de 1.6 à une longueur d'onde de 1.32µm. Ce copolymère est déposé sur un substrat en silicium recouvert d'une couche de 7µm de silice, sur une largeur de 3µm avec une épaisseur de 0.9µm. Le guide est ensuite revêtu d'une couche de PMMA de 0,3 micromètres d'épaisseur.

Le laser utilisé pour l'irradiation est une source Nd3 + Yag impulsionelle émettant des impulsions d'une durée de 30picosecondes à une fréquence de répétition de 30Hz et à la longueur d'onde de 1.064micromètre.

Le doubleur de fréquence 9 est un cristal de KDP dans une configuration de type II. Le faisceau émis à la longueur d'onde précitée (fréquence ω_p) correspond à un flux lumineux de 5GW/cm2, tandis que le faisceau émis à la fréquence $2\omega_p$ présente un flux de 100MW/cm2. Les

deux faisceaux ont été étendus dans la direction des guides par des lentilles cylindriques.

La longueur de guide illuminé est de 0.6cm. La durée de l'illumination est d'une heure.

Comme on l'aura compris, les techniques proposées par l'invention trouvent avantageusement application pour la photoinscription d'une distribution de susceptibilités non linéaires du second ordre (χ^2).

A cet effet, on altère périodiquement un ou plusieurs paramètres du faisceau d'écriture au cours du déplacement selon une direction donnée parallèle à la surface de l'échantillon (par exemple la direction du guide), selon une période spatiale égale à 2π / $\Delta\beta$, elle-même ajustée à la dispersion de l'indice de réfraction à la longueur d'onde de lecture selon la relation $\Delta\beta = \beta_{2\omega r} - 2\beta_{\omega r}$, où $\beta_{\omega,2\omega}$ est le vecteur d'onde effectif en lecture donné par $\beta_{\omega,2\omega} = n^{\rm eff}_{\omega,2\omega}(2)\omega$ / c, $n^{\rm eff}_{\omega,2\omega}$ étant l'indice effectif du mode, et où est la pulsation associée à la longueur d'onde en lecture.

On aboutit ainsi à un guide dont les propriétés quadratiques sont modulées à une période spatiale accordée à la lecture, respectant ainsi la contrainte de quasi accord de phase à une fréquence ω_r d'utilisation et non absorbante.

15

20

Un tel réseau de surface peut également être réalisé à l'aide d'un masque de phase, ou par interférence entre les faisceaux harmonique et fondamental aux fréquences 2ω et ω .

A titre d'exemple, les inventeurs ont réalisé une inscription à travers un masque en or présentant un réseau d'une période de 150µm, sous un faisceau à la longueur d'onde de 488nm, d'une puissance de 150mW pendant 15mn. Le polymère était préalablement orienté uniformément de façon polaire, puis irradié ensuite au travers du masque. Les zones éclairées étaient ainsi désorientées, puis réorientées de manière centrosymmétrique dans une direction différente. Ceci permet d'alterner des zones présentant des propriétés optiques non linéaires d'orientation différente.

Pour l'écriture par interférences, il est bien entendu possible d'éclairer l'échantillon avec des franges d'intensité à une seule longueur d'onde, l'échantillon étant par ailleurs éclairé de manière uniforme à d'autres longueurs d'onde.

La combinaison de différents modes d'écriture et de masquage permet d'envisager de nouveaux composants, difficiles à réaliser dans d'autres conditions, par exemple, un réseau de quasi accord de phase indépendant à la polarisation.

On peut également réaliser un réseau photo-inscrit en faisant tourner continûment, avec la période voulue, les polarisations maintenues parallèles aux champs optiques aux fréquences ω et 2ω .

En variante encore, si les trois faisceaux en sortie du bloc optique 6 sont colinéaires, polarisés linéairement en polarisations parallèles entre elles et se propagent perpendiculairement au substrat, le terme prépondérant du tenseur χ^2 se trouve parallèle à l'axe commun de polarisation des faisceaux d'écriture. Si l'on balaye une telle configuration dans la direction perpendiculaire à la polarisation commune ou le long d'un guide prédessiné, on obtient une configuration non-linéaire favorable aux modes TE.

15

20

25

30.

A défaut de balayer, on peut utiliser une lentille cylindrique convergente, ou un générateur de motifs (lignes) qui permet d'irradier une large portion.

Egalement, les faisceaux de photo-inscription peuvent être injectés à travers une ou plusieurs fibres optiques, ce qui permet d'écrire localement à l'extrémité de la fibre et de réaliser une pixellisation sur l'échantillon polymère.

En variante encore, en combinant avec un balayage donné une variation périodique d'un paramètre optique, par exemple de déphasage, ou la rotation - (atténuation) des polarisations d'écriture, on peut obtenir un guide qui correspond à un quasi accord de phase pour un mode TE.

Les techniques qui viennent d'être décrites peuvent être utilisées pour réaliser un modulateur - ou tout autre dispositif pour le traitement du

signal - indépendant à la polarisation par mise en série ou en parallèle de tronçons de guides orientés parallèlement au substrat (mode TE) ou perpendiculairement au substrat (mode TM) ce dernier type d'orientation étant obtenu par orientation électrique.

Elles peuvent également être utilisées pour réaliser des microcavités laser ou paramétrique à orientation transverse.

A cet effet, l'échantillon est inséré entre des miroirs de Bragg de façon à conférer à l'ensemble un facteur de résonance élevé pour une propagation perpendiculaire au substrat. Par exemple, on dépose à la tournette un polymère sur un miroir de Bragg et on applique un deuxième miroir en regard du premier.

Par variation des paramètres optiques d'écriture, on module spatialement les propriétés optiques de la microcavité (laser, OPO ou mélangeur de fréquence à bas seuil, dispositif bistable de logique optique).

La bande des miroirs peut être centrée sur l'infrarouge autour de 1,3µm. L'écriture se fait dans la zone de transparence des miroirs à 0,532µm et 1,064µm par orientation tout optique.

Comme on l'aura compris, l'invention présente de nombreuses applications, notamment pour la réalisation de composants optiques de télécommunications ou d'instrumentation, tels que les composants suivants :

- modulateur insensible à la polarisation des ondes guidées, contrôleur de polarisation, convertisseur de polarisation TE/TM.
- doubleur ou mélangeur de fréquences
- 25 amplificateur, émetteur et oscillateur paramétrique
 - mélangeur pour hétérodynage

15

20

- dispositif pour l'holographie non-linéaire à lecture infrarouge
- dispositif (par exemple « mire non-linéaire ») pour la cartographie spatiotensorielle de champ par échantillonnage électro-optique.
- (micro)cavité laser à effets paramétriques présentant une matrice ou des molécules orientées
 - dispositif de stockage de données : le couplage de faisceaux d'écriture par l'intermédiaire d'un dispositif de microscopie tel qu'un microscope confocal

permet de réduire l'échelle du phénomène de photo-orientation à celle d'une molécule unique ou d'un agrégat moléculaire. Il en résulte la possibilité de manipuler par faisceaux lasers l'orientation d'objets moléculaires uniques et d'aboutir ainsi à des mémoires moléculaires réinscriptibles à plusieurs états, et à lecture linéaire ou non-linéaire.

- dispositif d'affichage de données : le dispositif d'orientation peut être utilisé notamment pour orienter des molécules luminescentes dans le cas d'écrans électroluminescents, ou d'orienter des matrices de cristaux liquides contenant des molécules sensibles au couplage avec le champ dans le cas d'écrans ou de dispositifs à cristaux liquides
- utilisation de ce dispositif pour la désorientation (ou le blanchiment) pour l'effacement d'une information optique préalablement mémorisée, ou pour la photothérapie locale de circuiterie optique à base de polymères. L'utilisation de processus non linéaires ici (processus d'absorption à deux photons par exemple) permet d'obtenir une meilleure sélectivité en profondeur dans l'échantillon.

15

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de photo-inscription d'une distribution spatiale de propriétés optiques linéaires et/ou non linéaires dans un matériau polymère selon lequel on irradie ledit matériau pour modifier l'orientation de ses molécules, caractérisé en ce que la direction d'irradiation est perpendiculaire ou oblique par rapport à la ou aux direction(s) de lecture desdites propriétés optiques.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on balaye ledit matériau moléculaire avec des faisceaux optiques cohérents et en ce qu'un (ou plusieurs) paramètres desdits faisceaux est (ou sont) asservi(s) au déplacement relatif dudit faisceau et dudit matériau.
- 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on asservit l'intensité des faisceaux de photo-inscription et/ou leurs états de polarisation et/ou leurs phases et/ou les configurations angulaire et recouvrement des faisceaux et/ou leur longueur d'onde et/ou la température du matériau moléculaire à une distribution spatiale donnée par exemple par la contrainte de quasi accord de phase à une longueur d'onde de lecture
- 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau moléculaire définit un guide optique et en ce que ledit guide est irradié par un ou plusieurs faisceaux mis en forme par au moins une lentille optique.

20

- 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on irradie à travers un masque.
- 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on inscrit un réseau de quasi accord de phase par interférence de plusieurs faisceaux.
 - 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère est préalablement orienté par application d'un champ électrique et/ou par chauffage.
 - 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on irradie localement le matériau moléculaire en différents points de celui-ci.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on irradie dans une microcavité.



CABINET REGIMBEAU CONSEILS EN PROPRIETE HADUSTRIEUE

26, Avenue Kléber 75116 PARIS

FIG. 1

